

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Inventor: Ikuno KAWAUCHI, et al.
Title: HEAT-SENSITIVE LITHOGRAPHIC
PRINTING PLATE PRECURSOR
Filed: December 23, 2003
Serial No.: 10/743,441 Group Art No. 1752
Sughrue Ref. No.: Q79134
Sughrue Telephone No.: 202-293-7060
Priority Document 2 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月29日

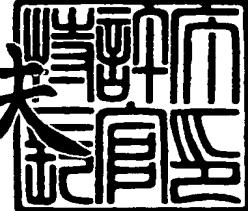
出願番号
Application Number: 特願2003-020750

[ST. 10/C]: [JP2003-020750]

出願人
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2003年12月19日

今井康夫


【書類名】 特許願

【整理番号】 P-43115

【提出日】 平成15年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501

G03F 7/11

G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 土屋 光正

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 中村 一平

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

●)
【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

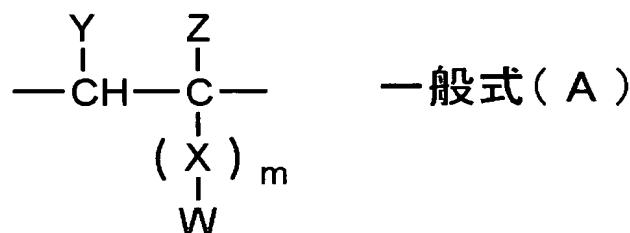
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱性平版印刷版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性高分子を含む2層の画像形成層を有する感熱性平版印刷版であって、該画像形成層の上層に下記一般式（A）で示されるモノマー単位を有する共重合体を含有することを特徴とする感熱性平版印刷版。

【化1】



式中、Wはカルボキシル基を表し、Xは2価の連結基を表し、Yは水素原子又はカルボキシル基を表し、Zは水素原子、アルキル基又はカルボキシル基を表す。または、WとZもしくはYとZは、互いに結合して酸無水物基-（CO）-O-（CO）-を表す。mは0又は1を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はオフセット印刷用原版として使用できる画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタルデータから直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の感熱性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目覚ましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の装置が容易に入手できるようになっている。このような赤外線レーザを光源とするダイレクト製版用の感熱性平版印刷版は、明室での取り扱いが可能であり、製版作業上非常に好ましく有用である。

【0003】

このダイレクト製版用の感熱性平版印刷版として、例えば、特許文献1（国際公開第97/39894号パンフレット）、特許文献2（特開平11-44956号公報）などには、アルカリ水溶液可溶性バインダー樹脂と光を吸収して熱を発生する赤外線吸収染料などを含有する感熱層（画像形成層）を有するポジ型の感熱性平版印刷版が記載されている。この画像形成層の未露光部では、赤外線吸収染料などがバインダー樹脂と相互作用してバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる。すなわち、赤外線吸収染料などが溶解阻害剤として働く。露光部では、露光によって発生した熱によりその相互作用が弱まり、バインダー樹脂はアルカリ現像液に可溶性となる。この露光部と未露光部との溶解性の差を利用して現像を行い、平版印刷版が形成される。

【0004】

しかしながら、このポジ型感熱性平版印刷版では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰（画像部も溶け出して画像膜が薄くなる膜減り現象）や現像不良（非画像部が溶解しきれないで残る残膜）が起きやすいという問題があった。

また、画像形成層も強度が低いので、取り扱い時に表面に触れるなどによって微細なキズが生ずるなど表面状態が変動しやすく、このような微細のキズなどのわずかな表面状態の変動でも、その周辺の溶解性が増大してしまい、現像後の画像部がキズ跡状となり、耐刷性の劣化や着肉不良を引き起こすという問題があった。

さらに、感熱性平版印刷版の画像形成能は、赤外線レーザ露光による発熱に依存しているが、支持体への熱の拡散がおこる支持体近傍では、画像形成層の可溶化に用いられる熱量が少なくなるため、露光未露光の差が小さくなつてハイライト再現性が不充分になるという問題もあった。

【0005】

このような問題は、ポジ型感熱性平版印刷版とUV露光により製版する従来のポジ型感光性平版印刷版（ポジPS版）との製版メカニズムの本質的な相違に由

来する。すなわち、ポジP S版では、画像形成層がアルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂とオニウム塩やキノンジアジド化合物類を含み、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類が、未露光部でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻害剤として働くだけでなく、露光部では、光によって分解して酸を発生することによって溶解促進剤として働くという二つの役割を果たしている。

【0006】

これに対して感熱性平版印刷版における赤外線吸収剤等は、未露光部の溶解阻害剤として働くのみで、露光部の溶解を促進するものではない。従って、感熱性平版印刷版は、未露光部と露光部との溶解性の差を出すため、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、そうすると、膜減りを起こしたり、耐傷性を劣化させたり、現像前の状態が不安定となるなどの問題を抱えることになる。逆に、未露光部を強くするため、バインダー樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性を低くすれば感度の低下が引き起こされる。このように、感熱性平版印刷版においては、未露光部と露光部との溶解性差が小さいため、この差を識別して画像形成する現像条件の範囲（現像ラチチュード）が狭く制約される。

【0007】

特許文献3（特開平10-250255号公報）には、支持体上に、アルカリ性水溶液に可溶性のポリマーを含む疎水性層、さらにその上に赤外線に感受性の層を有することを特徴とする感熱性平版印刷版が記載されている。この感熱性平版印刷版では、上層にカーボンブラックとニトロセルロースなどを用いている。露光すると上層が部分的に消失し、これによって上層はアルカリ性水溶液浸透性となり、現像時にこの上層をマスクにして下層を選択的に除去し、画像が形成される。

【0008】

また、特許文献4（特開2002-251003号公報）には、スルホンアミド基等を有する特定の水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性かつアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増加する上部感熱層とを有する感熱性平版印刷版が、良好な

耐刷性と現像ラチチュードを有することが記載されている。

【0009】

しかし、このような支持体上に2層の画像形成層を有する感熱性平版印刷版では、上部感熱層を薄くすることにより感度を向上させることができるが、その反面耐傷性が低下する。耐傷性を向上させるために上部感熱層を厚くすると感度が低下する。すなわち、このような感熱性平版印刷版では、感度と耐傷性とがトレードオフとなる問題があった。

【0010】

【特許文献1】

国際公開第97/39894号パンフレット

【特許文献2】

特開平11-44956号公報

【特許文献3】

特開平10-250255号公報

【特許文献4】

特開2002-251003号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、赤外線レーザを用いるダイレクト製版用の感熱性平版印刷版における従来技術の欠点を克服することにある。すなわち、本発明の目的は、耐傷性に優れ、高感度で、しかも現像ラチチュードが広いダイレクト製版用の感熱性平版印刷版を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

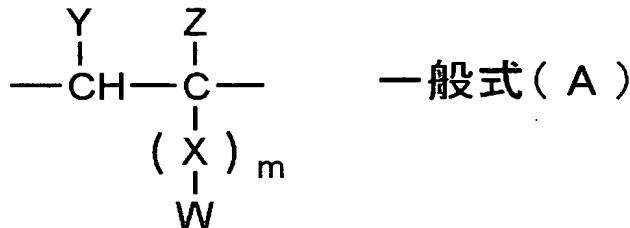
本発明者は鋭意研究を重ねた結果、下記手段によって上記目的が達成されることを見出した。すなわち、本発明は以下の通りである。

支持体上に、水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性高分子を含む2層の画像形成層を有する感熱性平版印刷版であって、該画像形成層の上層に下記一般式（A）で示されるモノマー単位を有する共重合体を含有することを特徴とする感熱性

平版印刷版。

【0013】

【化2】



【0014】

式中、Wはカルボキシル基を表し、Xは2価の連結基を表し、Yは水素原子又はカルボキシル基を表し、Zは水素原子、アルキル基又はカルボキシル基を表す。または、WとZもしくはYとZは、互いに結合して酸無水物基—(CO)—O—(CO)—を表す。mは0又は1を表す。

【0015】

本発明の感熱性平版印刷版によって、2層の画像形成層を有する感熱性平版印刷版で問題であった感度と耐傷性とのトレードオフの関係を克服できた。作用機構は明確ではないが、一般式(A)で表される単位を有する共重合体は線状の柔軟なポリマーであるため、マトリックスポリマーである水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性高分子と相溶することによって、画像形成層上層の柔軟性を上げて傷つきにくさを向上するとともに、共重合体がアルカリ現像液に対する溶解性を有するため感度を維持できたと考えられる。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の平版印刷版は、支持体上に、水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性高分子を含む2層の画像形成層を有するポジ型の感熱性平版印刷版である。画像形成層の露光部は、露光によって発生した熱によってアルカリ性水溶液に対する溶解性を増大し、現像処理で溶解除去され、ポジ画像を形成する。

【0017】

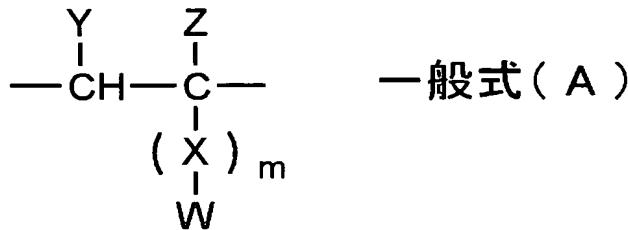
【画像形成層】

(一般式(A)で示されるモノマー単位を有する共重合体)

本発明の画像形成層上層は、下記一般式（A）で示されるモノマー単位を有する共重合体（以下、適宜、（A）共重合体と称する）を含有することを特徴とする。

【0018】

【化3】



【0019】

式中、Wはカルボキシル基を表し、Xは2価の連結基を表し、Yは水素原子又はカルボキシル基を表し、Zは水素原子、アルキル基又はカルボキシル基を表す。または、WとZもしくはYとZは、互いに結合して酸無水物基-（CO）-O-（CO）-を表す。mは0又は1を表す。

Xが表す2価の連結基は特に限定されないが、単結合、アルキレン基、アリーレン基が好ましい。アルキレン基、アリーレン基は、それの中のあるいは隣にエーテル結合（-O-）、チオエーテル結合（-S-）、エステル結合（-COO-）またはアミド結合（-CONR-；Rは水素原子またはアルキル基）を有していても良い。これらの中で、メチレン基とエーテル結合またはエステル結合の組み合わせが特に好ましい。

Zが表すアルキル基は炭素数5以下のアルキル基が好ましく、なかでもメチル基がより好ましい。

【0020】

本発明の（A）共重合体は、一般式（A）で表されるモノマー単位を形成しうるモノマー2種以上の共重合体、及び一般式（A）で表されるモノマー単位を形成しうるモノマー1種以上と他の共重合性モノマーとの共重合体を包含する。

共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0021】

(A) 共重合体は、一般式 (A) で表されるモノマー単位が、共重合体中に 5 モル%以上含まれているものが好ましく、10 モル%以上含まれているものがより好ましく、20 モル%以上含まれているものが更に好ましい。この範囲で、アルカリ水への良好な溶解性が得られ、現像ラチチュードを十分に向上させることができる。

【0022】

上記一般式 (A) で表されるモノマー単位を形成しうるモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸および α 、 β -不飽和カルボン酸無水物類を挙げることができる。

【0023】

一般式 (A) のモノマー単位を形成するモノマーと共に重合する他のモノマーとしては、下記 (m1) ~ (m11) に挙げるモノマーを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

【0025】

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、

N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシリメタクリルアミド、N-シクロヘキシリアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

【0026】

(m 5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m 6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m 7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

【0027】

(m 8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m 9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m 10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m 11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

【0028】

本発明の(A)共重合体の分子量としては、特に限定されないが、5,000～300,000が好ましく、さらに好ましくは10,000～100,000である。

また、(A)共重合体は、1種類或いは2種類以上併用しても良いが、画像形成層上層への添加量は、(A)共重合体合計の含有量が、上層全固形分中1～45質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましく、3

～20質量%であることが特に好ましい。

【0029】

(水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性高分子)

本発明の画像形成層上層及び下層に使用される水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性高分子（以下、適宜、アルカリ可溶性高分子と称する）とは、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る画像形成層の上層及び下層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。

ここで用いられるアルカリ可溶性高分子としては、従来公知のものであれば特に制限はないが、（1）フェノール性水酸基、（2）スルホンアミド基、（3）活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。

かかる高分子化合物として以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0030】

(1) フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-／p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（m-、p-、又はm-／p-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。

【0031】

また、フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を挙げることができる。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0032】

側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を得るために用いるフェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。

【0033】

かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0034】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミドを有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基-NH-SO₂-と、重合可能な不飽和結

合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、無置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

具体例としては、特公平7-69605号公報に記載の化合物を挙げることができる。中でも、3-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0035】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0036】

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共に重合させるモノマー成分としては、下記(n1)～(n12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

(n1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(n2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(n3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、

メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(n 4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0037】

(n 5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(n 6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(n 7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(n 8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(n 9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(n 10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(n 11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(n 12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不饱和カルボン酸。

【0038】

本発明においてアルカリ可溶性高分子が、前記フェノール性水酸基を有する重

合性モノマー、スルホニアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000～300,000で、数平均分子量が800～250,000であり、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が1.1～1.0のものである。

また、本発明においてアルカリ可溶性高分子がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500～20,000であり、数平均分子量が200～10,000のものが好ましい。

【0039】

本発明の画像形成層上層で用いられるより好ましいアルカリ可溶性高分子としては、未露光部では強い水素結合性を生起し、露光部においては一部の水素結合が容易に解除される点から、フェノール性水酸基を有する樹脂が挙げられ、中でもノボラック樹脂が特に好ましい。

また、もう1種類のアルカリ可溶性樹脂として、フェノール性水酸基を有する樹脂と相溶性が低いアクリル樹脂をさらに混合することも好ましい。そのようなフェノール性水酸基を有する樹脂と相溶性が低いアクリル樹脂の例としては、スルホアミド基を有するアクリル樹脂を挙げることができる。このようにアルカリ可溶性高分子を2種以上混合使用する場合の混合比は自由に選択できるが、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性高分子化合物がアルカリ可溶性高分子化合物中60質量%以上であることが好ましい。

【0040】

画像形成層上層中のアルカリ可溶性高分子化合物の添加量は、併せて50～90質量%が好ましい。この範囲内で、良好な耐久性および感度が得られる。

また、アルカリ性水溶液に対し溶解速度の異なる2種類のアルカリ可溶性高分子化合物を任意の比率で組み合わせてもよい。

好ましくは、アルカリ可溶性高分子化合物中、未露光部では強い水素結合性を生起し露光部において一部の水素結合が容易に解除されるフェノール性水酸基を

有するアルカリ可溶性高分子化合物が60%～99.8%で用いられる。

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性高分子化合物が60%以下であると、画像形成性が低下する。また、99.8%以上であると、本発明の効果が期待できない。

【0041】

下層に用いるアルカリ可溶性高分子としては、前記アルカリ可溶性高分子から1種類或いは2種類以上を組み合わせて選択できる。中でも好ましいアルカリ可溶性高分子としては、アクリル樹脂が挙げられ、アクリル樹脂の中でもスルホアミド基を有するものが特に好ましい。

【0042】

(赤外線吸収染料)

本発明の画像形成層には、光吸収および光熱変換を効率よくして高感度化を図るため、赤外線吸収染料を含有させることができる。

本発明において用いられる赤外線吸収染料は、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収染料として知られる種々の染料を用いることができる。

【0043】

本発明に係る赤外線吸収染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0044】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては、例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号の各公報、米国特許第4,973,572号明細書等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58

－194595号の各公報等に記載されているメチル染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号の各公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英國特許第434, 875号明細書に記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0045】

また、米国特許第5, 156, 938号明細書記載の近赤外吸収増感剤、米国特許第3, 881, 924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報記載のトリメチルアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタメチルチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物等、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料、市販品のエポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等も好適なものとして挙げられる。

【0046】

これらの赤外線吸収染料は、画像形成層上層のみならず、下層にも添加することができる。下層に赤外線吸収染料を添加することで下層も赤外線感光層として機能させることができる。下層に赤外線吸収染料を添加する場合には、上層における物と互いに同じ物を用いてもよく、また異なる物を用いてもよい。

また、赤外線吸収染料は画像形成層とは別の層に添加してもよい。別の層としては、画像形成層に隣接する層が望ましい。

【0047】

赤外線吸収染料の添加量は、画像形成層上層の場合、上層全固形分に対し0.

0.1～5.0質量%、好ましくは0.1～3.0質量%、特に好ましくは1.0～3.0質量%の割合である。この範囲内で、画像形成層上層の均一性や耐久性を損なうことなく、良好な感度が得られる。

【0048】

赤外線吸収染料の下層への添加量は、下層全固形分に対し0～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0～1.0質量%、特に好ましくは0～5質量%である。

ただし、支持体近傍の厚さ0.2～0.3μmの領域では、支持体への熱拡散があるため、赤外線吸収染料の下層への添加が露光時の熱による溶解性向上とはならず、赤外線吸収染料の溶けにくさによって溶解性が低下し、感度が低下する要因となるので、溶解性低下の許容限度内とすることが好ましい。具体的には、下層の溶解速度が3.0nm/秒以上になるような量とすることが好ましい。

【0049】

(その他の添加剤)

前記ポジ型画像形成層の下層および上層を形成するにあたっては、上記成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、種々の添加剤を添加することができる。添加剤は、必要に応じて、下層のみに含有させてもよいし、上層のみに含有させてもよいし、両方の層に含有させてもよい。以下に、添加剤の例を挙げて説明する。

【0050】

(溶解性阻害化合物)

本発明の感熱性平版印刷版は、その溶解性阻害（インヒビション）を高める目的で、該画像形成層に、種々の溶解性阻害化合物（インヒビター）を含有させることができる。

該インヒビターとしては特に限定されないが、第4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール系化合物等が挙げられる。

【0051】

第4級アンモニウム塩としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアリールアンモニウム塩、ジアルキルジアリールアンモニウム塩、アルキルトリアリールアンモニウム塩、テトラアリールアンモニウム

塩、環状アンモニウム塩、二環状アンモニウム塩が挙げられる。

具体的には、テトラブチルアンモニウムプロミド、テトラペンチルアンモニウムプロミド、テトラヘキシリルアンモニウムプロミド、テトラオクチルアンモニウムプロミド、テトララウリルアンモニウムプロミド、テトラフェニルアンモニウムプロミド、テトラナフチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラステアリルアンモニウムプロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムプロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムプロミド、ペヘニルトリメチルアンモニウムプロミド、ラウリルトリエチルアンモニウムプロミド、フェニルトリメチルアンモニウムプロミド、3-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウムプロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロミド、ジベンジルジメチルアンモニウムプロミド、ジステアリルジメチルアンモニウムプロミド、トリステアリルメチルアンモニウムプロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムプロミド、ヒドロキシフェニルトリメチルアンモニウムプロミド、N-メチルピリジニウムプロミド等が挙げられる。特に特願2001-226297号、特願2001-370059、特願2001-398047明細書記載の第4級アンモニウム塩が好ましい。

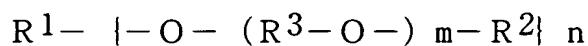
【0052】

第4級アンモニウム塩の添加量は、画像形成層の全固形分量に対して固形分で0.01～20質量%であることが好ましく、さらには、0.1～10質量%であることがより好ましい。上記範囲内で、良好な溶解性阻害効果が得られる。20質量%を超えて添加した場合は、バインダーの製膜性に悪影響を与えることがある。

【0053】

ポリエチレングリコール化合物としては、特に限定されないが、下記構造のものが挙げられる。

【0054】



【0055】

(R^1 は多価アルコール残基又は多価フェノール残基、 R^2 は水素原子、炭素数1

～25の置換基を有しても良いアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキロイル基、アリール基又はアリーロイル基、R³は置換基を有しても良いアルキレン残基を示す。mは平均で10以上、nは1以上4以下の整数である。)

【0056】

上記構造のポリエチレングリコール化合物の例としては、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアリールエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールグリセリンエステル、ポリプロピレングリコールグリセリンエステル類、ポリエチレンソルビトールエステル類、ポリプロピレングリコールソルビトールエステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン類、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン類、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン類、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン類が挙げられる。

【0057】

これらの具体例を示すと、ポリエチレングリコール1000、ポリエチレングリコール2000、ポリエチレングリコール4000、ポリエチレングリコール10000、ポリエチレングリコール20000、ポリエチレングリコール500、ポリエチレングリコール100000、ポリエチレングリコール200000、ポリエチレングリコール500000、ポリプロピレングリコール1500、ポリプロピレングリコール3000、ポリプロピレングリコール4000、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールエチルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジフェニルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウリルエーテル、ポリエチレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエー

テル、ポリエチレングリコールジステアリルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル、ポリエチレングリコールジベヘニルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルエーテル、ポリプロピレングリコールエチルエーテル、ポリプロピレングリコールフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジエチルエーテル、ポリプロピレングリコールジフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールジラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールアセチルエステル、ポリエチレングリコールジアセチルエステル、ポリエチレングリコール安息香酸エステル、ポリエチレングリコールラウリルエステル、ポリエチレングリコールジラウリルエステル、ポリエチレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールセチル酸エステル、ポリエチレングリコールステアロイルエステル、ポリエチレングリコールジステアロイルエステル、ポリエチレングリコールベヘン酸エステル、ポリエチレングリコールジベヘン酸エステル、ポリプロピレングリコールアセチルエステル、ポリプロピレングリコールジアセチルエステル、ポリプロピレングリコール安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールジラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールグリセリンエーテル、ポリエチレングリコールソルビトールエーテル、ポリプロピレングリコールソルビトールエーテル、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリエチレングリコール化ペンタメチレンヘキサミンが挙げられる。

【0058】

ポリエチレングリコール系化合物の添加量は画像形成層の全固形分量に対して固形分で0.01～20質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましい。この範囲内で、画像形成性へ悪影響を与えることなく、良好な溶解性阻害効果が得られる。

【0059】

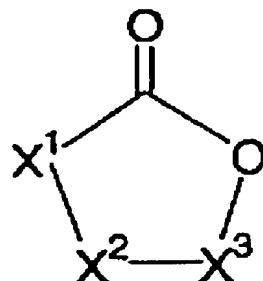
また、上記インヒビションの強化の施策を行った場合、感度の低下が生じるが、この場合、ラクトン化合物を添加することが有効である。このラクトン化合物は、露光部に現像液が浸透した際、現像液とラクトン化合物が反応し、新たにカルボン酸化合物が発生し、露光部の溶解に寄与して感度が向上するものと考えられる。

ラクトン化合物としては、特に限定されないが、下記一般式 (L-I) 及び一般式 (L-II) で表される化合物が挙げられる。

【0060】

【化4】

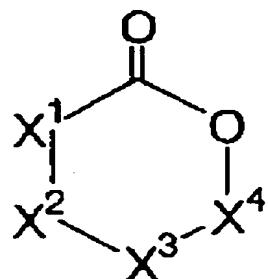
一般式 (L-I)



【0061】

【化5】

一般式 (L-II)



【0062】

一般式（L-I）及び一般式（L-II）において、X¹、X²、X³及びX⁴は、環の構成原子又は原子団であって、同じでも異なってもよく、それぞれ独立に置換基を有してもよく、かつ一般式（L-I）におけるX¹、X²及びX³の少なくとも一つ及び一般式（L-II）におけるX¹、X²、X³及びX⁴の少なくとも一つは、電子吸引性置換基又は電子吸引性基で置換された置換基を有する。

X¹、X²、X³及びX⁴で表される環の構成原子又は原子団は、環を形成するための二つの単結合を有する非金属原子又は該非金属原子を含む原子団である。

好ましい非金属原子又は非金属原子団は、メチレン基、スルフィニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、硫黄原子、酸素原子及びセレンium原子から選ばれる原子又は原子団であって、より好ましくは、メチレン基、カルボニル基及びスルホニル基から選ばれる原子団である。

【0063】

一般式（L-I）におけるX¹、X²及びX³の少なくとも一つ又は一般式（L-II）におけるX¹、X²、X³及びX⁴の少なくとも一つは、電子吸引性基を有する。本明細書において電子吸引性置換基は、ハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取る基を指す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。ハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取る電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ σ_p 値：0.06）、塩素原子（ σ_p 値：0.23）、臭素原子（ σ_p 値：0.23）、ヨウ素原子（ σ_p 値：0.18））、トリハロアルキル基（トリブロモメチル（ σ_p 値：0.29）、トリクロロメチル（ σ_p 値：0.33））、トリフルオロメチル（ σ_p 値：0.54）、シアノ基（ σ_p 値：0.66）、ニトロ基（ σ_p 値：0.78）、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ σ_p 値：0.72））、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ σ_p 値：0.50）、ベンゾイル（ σ_p 値：0.43）、アルキニル基（例えば、C≡CH（ σ_p 値：0.23））、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ σ_p 値：0.45）、フェノキシカルボニル（ σ_p 値：0.44））、カルバモイル基（ σ_p 値：0.36）、スルファモイル基（ σ_p 値：0.57）

) 、スルホキシド基、ヘテロ環基、オキソ基、ホスホリル基等が挙げられる。

【0064】

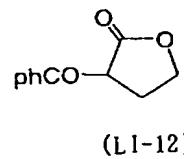
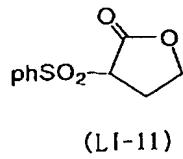
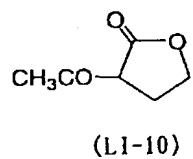
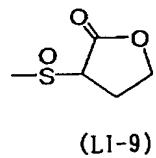
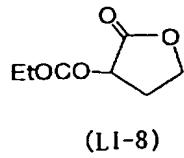
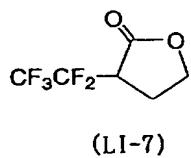
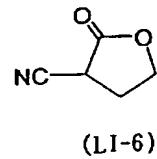
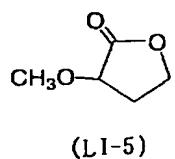
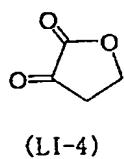
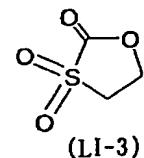
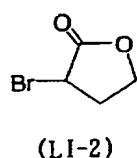
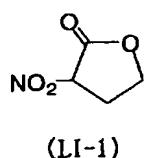
好ましい電子吸引性基は、アミド基、アゾ基、ニトロ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭素数1～5のアシル基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～9のアリールスルホニル基、炭素数1～9のアルキルスルフィニル基、炭素数6～9のアリールスルフィニル基、炭素数6～9のアリールカルボニル基、チオカルボニル基、炭素数1～9の含フッ素アルキル基、炭素数6～9の含フッ素アリール基、炭素数3～9の含フッ素アリル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。

より好ましくは、ニトロ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭素数1～5のアシル基、炭素数6～9のアリールスルホニル基、炭素数6～9のアリールカルボニル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。

以下に、一般式（L-I）及び一般式（L-II）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

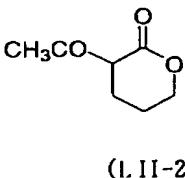
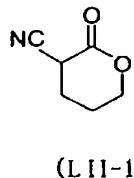
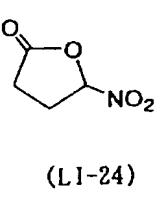
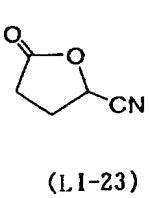
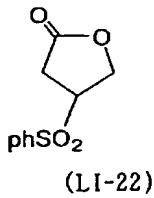
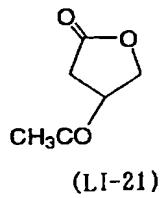
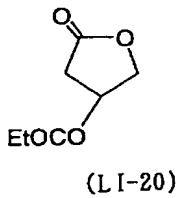
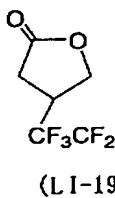
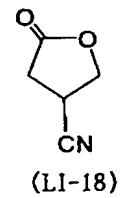
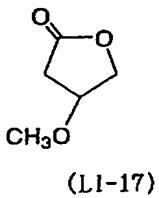
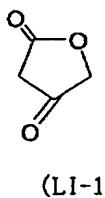
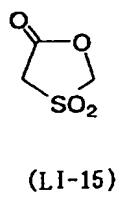
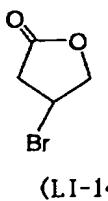
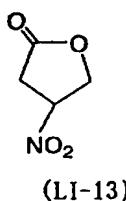
【0065】

【化6】



【0066】

【化7】



【0067】

一般式 (L-I) 及び一般式 (L-II) で表される化合物の添加量は、各層の全固体分量に対して固体分で 0.1 ~ 50 % が好ましくは、1 ~ 30 % がより好ましい。0.1 % 以下では効果が少なく、50 % 以上添加した場合、画像形成性が劣る。なお、この化合物は現像液と反応するため、選択的に現像液を接触することが望まれる。

このラクトン化合物は、いずれか一種を用いても、併用してもよい。また 2 種類以上的一般式 (L-I) の化合物、又は 2 種類以上的一般式 (L-II) の化合

物を合計添加量が上記範囲内で任意の比率で併用してもよい。

【0068】

また、本発明の感光性平版印刷版においては更に、熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質を含有することが、露光部未露光部の差を更に拡大する点から好ましい。

この熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質としては、特に限定されないが、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等が挙げられる。特に熱分解性の点から、オニウム塩であることが好ましい。

【0069】

オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げるきおとができる。本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特願平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. CuringASIA, p 478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p 31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J.

Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧洲特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C.S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

上記オニウム塩の中でもジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものが挙げられる。

【0070】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-0-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸等からのアニオンを挙げることができる。これらの中でも特にヘキサフルオロホスフェート、トリイソプロピルナフタレンスルホナートや2, 5-ジメチルベンゼンスルホナートのごときアルキル芳香族スルホナートが好適である。

【0071】

上記オニウム塩の添加量は、各層固形分の好ましくは0. 1~50質量%、更に好ましくは0. 1~30質量%、特に好ましくは0. 3~30質量%である。

【0072】

好適なキノンジアジド類としてはo-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個のo-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは熱分解によりアルカリ可溶性樹脂の溶解抑制能を失うことと、o-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により画像形成層の溶解性を助ける。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons. Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたo-キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0073】

さらにナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用なo-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,49

5号、同第3, 785, 825号、英国特許第1, 227, 602号、同第1, 251, 345号、同第1, 267, 005号、同第1, 329, 888号、同第1, 330, 932号、ドイツ特許第854, 890号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0074】

本発明で使用されるo-キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくは各画像形成層全固形分に対し、1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

【0075】

また、画像形成層表面の溶解阻害性の強化とともに表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318号公報に記載されているような、分子中に炭素数3～20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用することができる。

添加量としては、層固形分中に占める割合は0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0076】

(現像促進剤)

また、本発明の画像形成層には、感度を更に向上させる目的で、酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。

酸無水物類としては環状酸無水物が好ましく、具体的に環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。非環状の酸無水物としては無水酢酸などが挙げられる。フェノール類としては、ビスフェノールA、2, 2'-ビスヒドロキシスルホン、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾ

フェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0077】

更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

上記の酸無水物、フェノール類及び有機酸類の層固形分中に占める割合は、0.05～20質量%が好ましく、より好ましくは0.1～15質量%、特に好ましくは0.1～10質量%である。

【0078】

(界面活性剤)

本発明における上層および下層中には、塗布性を良化するため、また、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開昭62-170950号公報、特開平11-288093号公報、特願2001-247351号明細書に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

【0079】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド

、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業（株）製）等が挙げられる。

【0080】

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、（株）チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独Tego社製、Tego Glidel 100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることができる。

【0081】

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の各層固形分中に占める割合は、0.01～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

【0082】

（焼出し剤／着色剤）

本発明の画像形成層には、露光による加熱後直ちに可視像を得るために焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0083】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレットラクトン、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、各層全固体分に対し、0.01～10質量%、好ましくは0.1～3質量%の割合で用いられる。

【0084】

（可塑剤）

更に本発明の画像形成層には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0085】

（ワックス剤）

本発明の画像形成層には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、米国特許第6117913号明細書、特願2001-261627号明細書、特願2002-032904号明細書、特願2002-165584号明細書に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルを有する化合物などを挙げることが出来る。

添加量は、好ましくは各層固形分の0.1～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

【0086】

[感熱性平版印刷版の形成]

本発明の感熱性平版印刷版における画像形成層上層及び下層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成される。

用いられる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

【0087】

また、塗布に用いる溶剤としては、原則的に、画像形成層上層に用いるアルカリ可溶性高分子と下層に用いるアルカリ可溶性高分子に対して溶解性の異なるものを選ぶことが好ましいが、新たな機能を付与するために積極的に部分相溶を行うことも可能である。

【0088】

2つの層を分離して形成する方法としては、例えば、下層に含まれる共重合体と上層に含まれるアルカリ可溶性樹脂との溶剤溶解性の差を利用する方法、画像形成層上層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去させる方法等が挙げられる。以下、これらの方針について詳述するが、2つの層を分離して塗布する方法はこれらに限定されるものではない。

【0089】

下層に含まれる共重合体と上層に含まれるアルカリ水溶液可溶性樹脂との溶剤溶解性の差を利用する方法は、アルカリ水溶液可溶性樹脂を塗布する際に、下層に含まれる特定共重合体及びこれと併用される共重合体のいずれもが不溶な溶媒

系を用いるものである。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜にすることが可能になる。例えば、メチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等のアルカリ水溶液可溶性樹脂を溶解する溶剤に不溶な下層成分を構成する特定モノマーを共重合成分として含む共重合体を選択し、該下層成分を構成する共重合体を溶解する溶剤系を用いて該共重合体主体とする下層を塗布・乾燥し、その後、アルカリ水溶液可溶性樹脂を主体とする上層をメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等下層成分を溶解しない溶剤を用いて塗布することにより二層化が可能になる。

【0090】

一方、二層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法は、帯状支持体の走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹き付けることや、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール（加熱ロール）より帯状支持体の下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせることにより達成できる。

2つの層が本発明の効果を十分に發揮するレベルにおいて層間を部分的に相溶させる方法としては、上記溶剤溶解性の差を利用する方法、2層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法何れにおいても、その程度を調整する事によって可能となる。

【0091】

塗布液中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

画像形成層上層塗布時に下層へのダメージを防ぐため、画像形成層上層の塗布方法は非接触式である事が望ましい。また接触型ではあるが溶剤系塗布に一般的に用いられる方法としてバーコーター塗布を用いる事も可能であるが、下層へのダメージを防止するために順転駆動で塗布する事が望ましい。

【0092】

この感熱性平版印刷版の下層の乾燥後塗布量は、0.5～4.0 g/m²の範

囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.6～2.5g/m²の範囲である。この範囲内で、良好な耐刷性、画像再現性及び感度が得られる。

また画像形成層上層の乾燥後塗布量は0.05g/m²～1.0g/m²の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.08～0.7g/m²の範囲である。この範囲内で、良好な現像ラチチュード、耐傷性、及び感度が得られる。

上下層を合わせた塗布量としては、0.6g/m²～4.0g/m²の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは0.7～2.5g/m²の範囲である。この範囲内で、良好な耐刷性、画像再現性及び感度が得られる。

【0093】

[支持体]

本発明の感熱性平版印刷版に使用される支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0094】

本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。

【0095】

本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0096】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、亜硝酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0097】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分で

あたり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなり、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなったりする。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2, 714, 066号、同第3, 181, 461号、第3, 280, 734号及び第3, 902, 734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3, 276, 868号、同第4, 153, 461号、同第4, 689, 272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0098】

[下塗層]

本発明に適用される感熱性平版印刷版は、支持体上に少なくとも画像形成層上層と下層を積層して設けたものであるが、必要に応じて支持体と下層との間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合してもよい。

【0099】

また、下塗層にオニウム基を有する化合物を含有することも好ましい。オニウ

ム基を有する化合物は、特開2000-10292号、特開2000-108538号、特開2000-241962号等の公報に詳述されている。

なかでも好ましいものとして、ポリ（p-ビニル安息香酸）などで代表される構造単位を分子中に有する高分子化合物群の中から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。具体例としては、p-ビニル安息香酸とビニルベンジルトリエチルアンモニウム塩との共重合体、p-ビニル安息香酸とビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドとの共重合体などが挙げられる。

【0100】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の濃度0.005～10質量%溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、感熱性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。この範囲内で良好な耐刷性が得られる。

【0101】

[製版、印刷]

上記のようにして作製された感熱性平版印刷版は、画像様に露光され、その後、現像処理される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライ

ドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギーーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。

本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0102】

本発明の感熱性平版印刷版の現像に用いる現像液および補充液としては、従来から知られている、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とし、実質上、二酸化ケイ素を含有しないアルカリ現像液を用いることができる。本発明では、このような現像液を以下、「非シリケート現像液」と称する。なお、ここで「実質上」とは不可避の不純物及び副生成物として微量の二酸化ケイ素の存在を許容することを意味する。

本発明の感熱性平版印刷版の現像工程に、このような非シリケート現像液を適用することで、傷の発生抑制効果は発現され、画像部に欠陥のない、良好な平版印刷版を得ることができる。アルカリ水溶液としては、特にpH12.5～13.5のものが好ましい。

【0103】

本発明の感熱性平版印刷版の現像に用いる「非シリケート現像液」は、前記したように緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするものである。緩衝作用を有する有機化合物としては、特開平8-220775号公報に緩衝作用を有する化合物として記載されている糖類（特に一般式（I）又は（II）で表されるもの）、オキシム類（特に一般式（III）で表されるもの）、フェノール類（特に一般式（IV）で表されるもの）及びフッ素化アルコール類（特に一般式（V）で表されるもの）等が挙げられる。一般式（I）～（V）で表される化合物のなかでも、好ましいものは、一般式（I）又は（II）で表される糖類、一般式（V）で表されるフェノール類であり、さらに好ましくは一般式（I）又は（II）

で表される糖類のうち、サッカロース等の非還元糖又はスルホサリチル酸である。非還元糖には、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコール等が含まれる。本発明ではこれらのいずれも好適に用いられる。

【0104】

前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。

前記糖アルコールとしては、例えば、D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-アンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。

さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）等も好適に挙げることができる。

【0105】

上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが、適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。

これらの非還元糖は、単独でも、二種以上を組み合わせてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましい。

【0106】

前記緩衝作用を有する有機化合物には、塩基としてアルカリ剤を、従来公知のものの中から適宜選択して組み合わせることができる。

前記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナ

トリウム等が挙げられる。

【0107】

さらに、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。

これらのアルカリ剤は、単独で用いても、二種以上を組み合わせて用いてよい。

【0108】

なかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。

また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

【0109】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0110】

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等

を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の感熱性平版印刷版の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0111】

また、本発明の感熱性平版印刷版には、上記補充方式を有する自動現像機の他に、露光済みの感熱性平版印刷版1枚ごとに実質的に未使用の現像液を供給して現像処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0112】

本発明の感熱性平版印刷版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要的画像部がある場合には、その不必要的画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0113】

以上のようにして本発明の感熱性平版印刷版より得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーティングによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0114】

整面液の塗布量は一般に0.03～0.8 g/m²（乾燥重量）が適當である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー（たとえば富士写真フィルム（株）より販売されているバーニングプロセッサー：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0115】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0116】

この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0117】

【実施例】

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0118】

支持体の作製例

（支持体Aの作製）

厚さ0.24mmのアルミニウム板（Si：0.06質量%、Fe：0.30質量%、Cu：0.014質量%、Mn：0.001質量%、Mg：0.001質量%、Zn：0.001質量%、Ti：0.03質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金）に対し以下に示す表面処理を連続的に行った。

【0119】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10g/l水溶液（アルミニウムイオンを5g/l

、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。）、温度80℃であった。水洗後、アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%でスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.20g/m²溶解し、スプレーによる水洗を行った。その後、温度60℃の硫酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、スプレーによる水洗を行った。

【0120】

上記粗面化処理を行ったアルミニウム板に、二段給電電解処理法の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行った。電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は2.7g/m²であった。

陽極酸化処理されたアルミニウム板を温度30℃の3号ケイ酸ソーダ1質量%水溶液中へ、10秒間、浸漬することでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

上記のようにして得られたシリケート処理後のアルミニウム板上に、下記組成の下塗液を塗布し、80℃で15秒間乾燥して、乾燥被覆量17mg/m²の下塗り塗膜を形成させて、支持体Aを作製した。

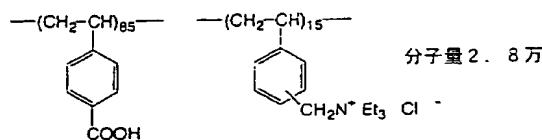
【0121】

〈下塗液組成〉

・下記化合物	0.3g
・メタノール	100g
・水	1g

【0122】

【化8】



【0123】

(支持体Bの作製)

厚さ0.3mmのアルミニウム板（材質：JIS A 1050）を苛性ソーダ濃度30g/l、アルミニウムイオン濃度10g/l、液温60℃で10秒間エッティング処理を行い、流水で水洗し、10g/l硝酸で中和洗浄後、水洗した。これを印加電圧V_a=20Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて、塩化水素濃度15g/l、アルミニウムイオン濃度10g/l、液温30℃の水溶液中で、500C/dm²の電気量で電気化学的な粗面化処理を行い水洗後、苛性ソーダ濃度30g/l、アルミニウムイオン濃度10g/l、液温40℃で10秒間エッティング処理を行い、流水で水洗した。次に、硫酸濃度15質量%、液温30℃の硫酸水溶液中でデスマット処理を行い水洗した。さらに、液温20℃の10質量%硫酸水溶液中、直流にて電流密度6A/dm²の条件下で、陽極酸化皮膜量が2.5g/m²相当となるように陽極酸化処理し、水洗、乾燥した。その後、珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液で30℃において10秒間処理し、支持体を作製した。この支持体の中心線平均粗さ（R_a）を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.48μmであった。

上記のようにして得られたシリケート処理後のアルミニウム板上に、支持体A1の作製の場合と同様にして、下塗液塗布（乾燥被覆量17mg/m²）を行つて、支持体Bを作製した。

【0124】

（支持体Cの作製）

厚さ0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミスー水懸濁液を用いてこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3g/m²であった。次にこの板を、7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、30℃の珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液で10秒処理した。このようにして得られたシリケート処理後のアルミニウム板上に、支持体A1の作製の場合と同様にして、下塗液塗布を行つて、支持体Cを作製した。乾燥後の塗膜の被覆量は17mg/

m^2 であった。

【0125】

実施例1

得られた支持体Aに下記の下層用塗布液1を塗布量が0.85 g/ m^2 になるようバーコーターで塗布したのち160°Cで44秒間乾燥し、直ちに17~20°Cの冷風で支持体の温度が35°Cになるまで冷却した。次に下記の上層用塗布液1を塗布量が0.22 g/ m^2 になるようにバーコーター塗布したのち、148°Cで25分間乾燥し、更に20~26°Cの風で徐冷し、感熱性平版印刷版1を作成した。

【0126】

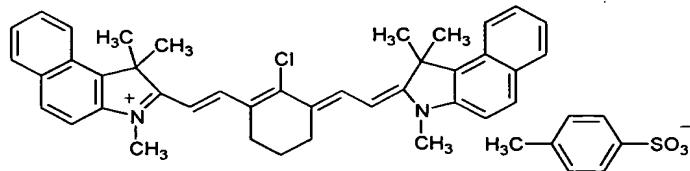
(下層用塗布液1)

N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/	
アクリロニトリル/メタクリル酸メチル	
(36/34/30: 重量平均分子量50000、酸価2.65)	2.0 g
シアニン染料A (下記構造)	0.15 g
4, 4' - ビスヒドロキシフェニルスルホン	0.1 g
無水テトラヒドロフタル酸	0.2 g
p-トルエンスルホン酸	0.01 g
3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン	
ヘキサフルオロホスフェート	0.03 g
エチルバイオレットの対イオンを	
6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの	0.1 g
メガファックF-780F (固体分30%) (大日本インキ	
化学工業(株) 製、塗布面状改良フッ素系界面活性剤)	0.02 g
メチルエチルケトン	25 g
1-メトキシ-2-プロパノール	13 g
γ -ブチロラクトン	13 g

【0127】

【化9】

シアニン染料A



【0128】

(上層用塗布液 1)

m, p-クレゾールノボラック樹脂 (m/p 比 = 6/4、

重量平均分子量 4500、

未反応クレゾール 0.8 質量%含有)

(表1記載の処方量)

シアニン染料A (上記構造) 0.05 g

エチルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/
アクリル酸共重合体 0.1 g

下記式 (B) で表されるアンモニウム化合物 0.1 g

メガファック F-780F (固体分 30%)

(大日本インキ化学工業(株) 製) 0.03 g

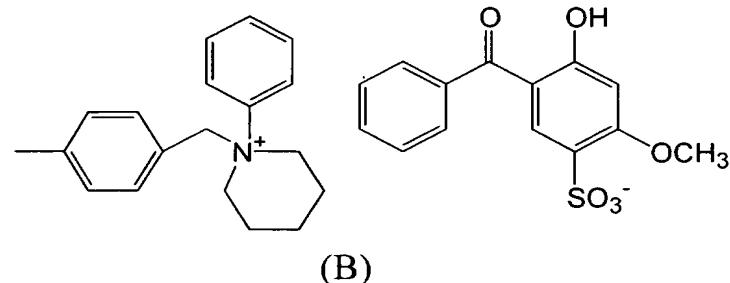
メガファック F-781F (大日本インキ化学工業(株) 製) 0.07 g

メチルエチルケトン 20 g

1-メトキシ-2-プロパノール 40 g

【0129】

【化10】



【0130】

実施例 2

実施例 1 における支持体 A を前記作製例の支持体 B に変更した以外は実施例 1

と同様に感熱性平版印刷版2を作製した。

【0131】

実施例3

実施例1における支持体Aを前記作製例の支持体Bに変更した以外は実施例1と同様に感熱性平版印刷版3を作製した。

【0132】

実施例4～31

実施例1における上層用塗布液1のイソプロピルメタクリレート／メタクリル酸共重合体を、表1に記載の化合物に変更した以外は実施例1と同様に感熱性平版印刷版4～31を作製した。

【0133】

比較例1

実施例1における上層用塗布液1を、下記の上層用塗布液2に変更した以外は実施例1と同様に比較例1の感熱性平版印刷版を作製した。

【0134】

(上層用塗布液2)

m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量 4500、未反応クレゾール0.8質量%含有)	1.0 g
シアニン染料A (上記構造)	0.05 g
上記式(B)で表されるアンモニウム化合物	0.1 g
メガファックF-780F (固形分30%)	
(大日本インキ化学工業(株)製)	0.03 g
メガファックF-781F (大日本インキ化学工業(株)製)	0.07 g
メチルエチルケトン	20 g
1-メトキシ-2-プロパノール	40 g

【0135】

比較例2

実施例1における上層用塗布液1のイソプロピルメタクリレート／メタクリル酸共重合体を、表1に記載の化合物に変更した以外は実施例1と同様に比較例2

の感熱性平版印刷を作製した。

【0136】

(感熱性平版印刷版の評価)

＜感度評価＞

得られた感熱性平版印刷版1～31および比較例1および2の感熱性平版印刷版の感度を以下のようにして測定した。

感熱性平版印刷版を、Creo社製Trendsetterにてビーム強度2～10Wの範囲、ドラム回転速度150rpmでベタ画像を描き込んだ後、富士写真フィルム（株）製非シリケート系現像液DT-2（1：8で希釈したもの）及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャーFG-1（1：1で希釈したもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製PSプロセッサーLP940Hを用い、液温を30℃に保ち、現像時間12秒で現像した。この時の現像液の電導度は43mS/cmであった。

現像後の版を25倍のルーペで観察し、実質上印刷汚れにならないレベルの残膜の有無を評価し、残膜が観測されないところの露光ビーム強度から、実際の露光エネルギーを計算し、感度とした。その結果を表1に示した。露光エネルギーが小さいものほど高感度である。

【0137】

＜耐キズ性評価＞

得られた感熱性平版印刷版1～31および比較例1および2の感熱性平版印刷版をHEIDON社製引っかき試験機を用いてサファイヤ針（先端φ計1.0mm）に荷重をかけてプレートを引っかき、その後直ちに、上記感度評価の場合と同じ現像処理条件で現像した。

現像後の版面を観察し、傷が目視で確認できなくなった荷重を耐キズ性の値とした。その結果を表1に示した。数値が大きいほど耐キズ性に優れている。

【0138】

＜現像ラチュードの評価＞

得られた感熱性平版印刷版1～31および比較例1および2の感熱性平版印刷版を、Creo社製Trendsetterにてビーム強度9w、ドラム回転速度150rpmでテ

ストパターンの描き込みを行った後、富士写真フィルム（株）製現像液D T - 2 R を 1 : 5 に希釈し、電導度が 3 7 mS/cm になるまで炭酸ガスを吹き込んだ液及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャー F G - 1（1 : 1 で希釈したもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製 P S プロセッサー L P 9 4 0 H を用い、液温を 30 ℃ に保ち、現像時間 1 2 秒で現像した。その後、現像液に D T - 2 R（1 : 5 に希釈したもの）を適量加え、電導度を 3 9 mS/cm に調整し、同じくテストパターンを描き込んだ感熱性平版印刷版を現像した。更に電導度を 2 mS/cm づつ上げ、画像の現像による膜減りが顕著に観察されるまでこの作業を続けた。

この時、各電導度で現像した版の非画像部を、現像不良の画像形成層残膜に起因する汚れや着色がないか確認し、良好に現像が行えた現像液の電導度を決定した。次に、実質上耐刷に影響を及ぼさない程度に現像膜減りが維持される限界の電導度を決定した。

良好に現像が行えた現像液の電導度と実質上耐刷に影響を及ぼさない程度に現像膜減りが維持される限界の電導度の幅を現像ラチチュードとした。その結果を表 1 に示した。数値が大きいほど現像ラチチュードが広いことを表す。

【0139】

【表1】

支持体ノボラック	処方量	本発明の共重合体(A)						分子量	モノマーCモル%	モノマーBモル%	モノマーAモル%	感度	評価結果	現像ラジチュード	
		モノマーAモル%	モノマーBモル%	モノマーCモル%	モノマーDモル%	モノマーEモル%	モノマーFモル%								
実施例1	A	0.90g	0.10g	A-2	26	B-11	74	—	—	5.5万	3g	50mJ	6mS/cm		
実施例2	B	0.90g	0.10g	A-2	26	B-11	74	—	—	5.5万	3g	50mJ	6mS/cm		
実施例3	C	0.90g	0.10g	A-2	26	B-11	74	—	—	5.5万	3g	55mJ	8mS/cm		
実施例4	C	0.90g	0.10g	A-2	13	B-1	67	B-12	20	—	5.0万	3g	60mJ	8mS/cm	
実施例5	C	0.90g	0.10g	A-2	13	B-1	67	B-12	20	—	5.0万	3g	60mJ	9mS/cm	
実施例6	C	0.95g	0.05g	A-2	13	B-1	67	B-12	20	—	5.0万	3g	60mJ	7mS/cm	
実施例7	C	0.90g	0.10g	A-2	26	B-7	37	B-9	37	—	4.8万	3g	58mJ	8mS/cm	
実施例8	C	0.95g	0.05g	A-2	26	B-7	37	B-9	37	—	4.8万	3g	58mJ	8mS/cm	
実施例9	C	0.90g	0.10g	A-1	33	B-3	67	—	—	2.9万	3g	60mJ	5mS/cm		
実施例10	C	0.94g	0.06g	A-1	33	B-3	67	—	—	2.9万	3g	60mJ	6mS/cm		
実施例11	C	0.94g	0.06g	A-1	23	B-6	77	—	—	3.5万	3g	62mJ	5mS/cm		
実施例12	C	0.94g	0.06g	A-1	28	B-8	72	—	—	3.1万	3g	62mJ	5mS/cm		
実施例13	C	0.94g	0.06g	A-1	21	B-13	79	—	—	3.3万	3g	53mJ	6mS/cm		
実施例14	C	0.90g	0.10g	A-1	30	B-15	70	—	—	4.0万	3g	55mJ	6mS/cm		
実施例15	C	0.90g	0.10g	A-2	4	B-14	30	B-2	30	B-17	36	5.0万	3g	60mJ	4mS/cm
実施例16	C	0.90g	0.10g	A-2	6	B-4	25	B-2	50	B-17	19	4.8万	3g	60mJ	6mS/cm
実施例17	C	0.90g	0.10g	A-2	28	B-5	72	—	—	4.0万	3g	60mJ	5mS/cm		
実施例18	C	0.90g	0.10g	A-3	20	B-9	80	—	—	3.0万	3g	55mJ	6mS/cm		
実施例19	C	0.90g	0.10g	A-1	30	B-10	70	—	—	4.5万	3g	60mJ	5mS/cm		
実施例20	C	0.90g	0.10g	A-2	25	B-14	75	—	—	6.0万	3g	55mJ	6mS/cm		
実施例21	C	0.90g	0.10g	A-4	30	B-7	70	—	—	10.0万	3g	55mJ	7mS/cm		
実施例22	C	0.70g	0.30g	A-5	30	B-16	70	—	—	8.0万	3g	60mJ	7mS/cm		
実施例23	C	0.60g	0.40g	A-1	30	B-10	70	—	—	4.5万	3g	62mJ	5mS/cm		
実施例24	C	0.90g	0.10g	A-1	30	B-10	70	—	—	1.0万	3g	50mJ	5mS/cm		
実施例25	C	0.90g	0.10g	A-1	30	B-10	70	—	—	8.0万	3g	60mJ	5mS/cm		
実施例26	C	0.90g	0.10g	A-2	28	B-16	72	—	—	4.0万	3g	55mJ	6mS/cm		
実施例27	C	0.90g	0.10g	A-2	10	A-3	5	B-16	85	—	3.0万	3g	55mJ	6mS/cm	
実施例28	C	0.80g	0.20g	A-2	10	A-3	5	B-16	85	—	3.0万	3g	60mJ	6mS/cm	
実施例29	C	0.70g	0.30g	A-2	10	A-3	5	B-16	85	—	3.0万	3g	62mJ	5mS/cm	
実施例30	C	0.60g	0.40g	A-2	10	A-3	5	B-16	85	—	3.0万	3g	65mJ	5mS/cm	
実施例31	C	0.57g	0.43g	A-2	28	B-16	72	—	—	3.0万	3g	60mJ	6mS/cm		
比較例1	C	1.00g	なし	—	—	—	—	—	—	—	1g	55mJ	2mS/cm		
比較例2	C	0.90g	0.10g	C-1	36	B-2	34	B-14	30	—	5.3万	3g	55mJ	2mS/cm	

【0140】

表1に記載のモノマーは下記の通りである。

一般式 (A) で表されるモノマー単位を形成するモノマー (モノマーA欄)

A-1 : アクリル酸

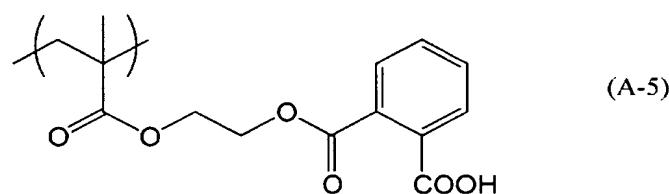
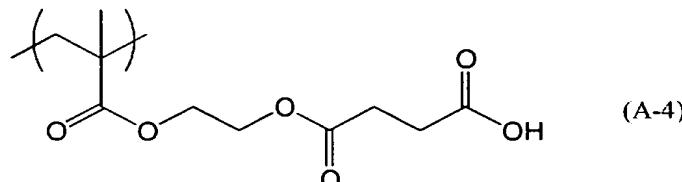
A-2：メタクリル酸

A-3：マレイン酸

A-4、A-5：下記式で表される構造のもの

【0141】

【化11】



【0142】

共重合モノマー（モノマーB欄、モノマーC欄、モノマーD欄）

B-1：アリルメタクリレート

B-2：アクリロニトリル

B-3：ベンジルアクリレート

B-4：ベンジルメタクリレート

B-5：シクロヘキシルメタクリレート

B-6：エチルアクリレート

B-7：エチルメタクリレート

B-8：イソブチルアクリレート

B-9：イソブチルメタクリレート

B-10：イソプロピルアクリレート

B-11：イソプロピルメタクリレート

B-12：イソプロピルアクリルアミド

B-13：メチルアクリレート

B-14：メチルメタクリレート

B-15：ノルマルブチルアクリレート

B-16：ノルマルブチルメタクリレート

B-17：ヒドロキシエチルメタクリレート

比較例で一般式（A）のモノマー代わりに用いたモノマー（モノマーA欄）

C-1：N-（4-アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミド

【0143】

表1から、本発明の感熱性平版印刷版1～31は、比較例1～2に比べ、現像ラチチュードが大幅に拡大し、感度および耐傷性は良好なレベルに保持されていることが分かる。

【0144】

【発明の効果】

本発明によれば、赤外線レーザを用いるダイレクト製版が可能で、耐傷性に優れ、高感度で、しかも現像ラチチュードが広い感熱性平版印刷版を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コンピュータ等のデジタルデータから赤外線レーザを用いるダイレクト製版が可能であり、耐傷性に優れ、高感度で、しかも現像ラチチュードが広い感熱性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、水不溶性かつアルカリ性水溶液可溶性高分子を含む2層の画像形成層を有する感熱性平版印刷版であって、該画像形成層の上層にカルボキシル基又はカルボン酸無水物基を有する特定の共重合体を含有することを特徴とする感熱性平版印刷版。

【選択図】 なし

特願 2003-020750

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社